

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-098047

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/322

(21)Application number : 09-201762

(71)Applicant : WACKER SILTRONIC G FUER  
HALBLEITERMATERIALIEN AG

(22)Date of filing : 28.07.1997

(72)Inventor : GRAEF DIETER DIPL PHYS DR  
AMMON WILFRIED VON DIPL PHYS  
D  
WAHLICH REINHOLD  
KROTTENTHALER PETER  
ULRICH LAMBERT

(30)Priority

Priority number : 96 19637182 Priority date : 12.09.1996 Priority country : DE

**(54) METHOD FOR MANUFACTURING SILICON SEMICONDUCTOR WAFER HAVING LOW DEFECT DENSITY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method, in which a silicon wafer, which has low defect density in an area especially near a surface and whose oxygen doping concentration is at least  $4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ , is obtained for an optimized silicon wafer.

SOLUTION: In this manufacturing method for silicon wafer having low defect density, (a) a silicon single crystal whose oxygen doping concentration is at least  $4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  is manufactured by solidifying and cooling a melting material. In this case, a holding time for the single crystal in cooling in a temperature range of 850-1100°C is less than 80min, and (b) the silicon crystal is worked to form a silicon wafer, and then (c) the silicon wafer is annealed at 1000°C for at least one hour.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 28.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-09823

[Date of requesting appeal against examiner's] 12.06.2001

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the manufacture method of the silicon wafer which has low defect density -- it is -- a oxygen doping concentration -- at least  $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  it is -- although a silicon single crystal is manufactured by solidifying and cooling the quality of a melt -- that time -- the holding time of the single crystal under cooling by the 850 degrees C - 1100 degrees C temperature requirement -- less than 80 minutes -- it is --;

b) The manufacture method characterized by processing a single crystal, forming a silicon wafer and carrying out annealing of; and the c silicon wafer at the temperature of at least 1000 degrees C for at least 1 hour.

[Claim 2] the manufacture method of the silicon wafer which has low defect density -- it is -- a oxygen doping concentration -- at least  $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  it is -- nitrogen doping concentration -- at least  $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$  it is -- a silicon single crystal -- preparing --;

b) The manufacture method characterized by processing the aforementioned single crystal, forming a silicon wafer, and carrying out annealing of; and the c aforementioned silicon wafer at the temperature of at least 1000 degrees C for at least 1 hour.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of a silicon semiconductor wafer that the so-called "as-grown" defect is low density.

[0002]

[Description of the Prior Art] Cutting a silicon wafer from a single crystal, processing it further, and forming the base material for electronic-parts manufacture is known. The single crystal is usually manufactured using the Czochralski process (CZ process) or the float zone method (FZ method). By these methods, the quality of a melt and the silicon generally doped are made to solidify, a single crystal is formed, and it is cooled. A melt is filled with a CZ process to a quartz-glass crucible, and a single crystal is pulled up from the melt by it. In such a case, the oxygen originating in crucible material dissolves in a melt, and contains to some extent in a single crystal. An FZ method is a low more substantially [ pull up, are law and ] than the single crystal (CZ single crystal) which does not use a crucible and which pulled up the oxygen density in a float zone single crystal (FZ crystal) from the crucible. However, oxygen may dope during manufacture at an FZ crystal, and those oxygen densities reach the value which is equal to oxygen doping in a Czochralski crystal. Improvement of this kind of FZ method is indicated by for example, US-No. 5,089,082 specification. Especially doping by the oxygen of an FZ crystal is carried out in order to use the precipitation-of-oxygen object which collects metal impurities as the so-called "Shinsei getter" in order to carry out tough [ of the crystal lattice of a single crystal ] more mechanically.

[0003] Neither a Czochralski crystal nor an FZ crystal has the perfect-crystal grid. The grid includes the regular obstacle called the "as-grown" defect. A term "a defect" is used for meaning a defect hereafter, growing up chiefly. In order to manufacture electronic parts, it is most important that the defect density of the field near the front face is especially small as much as possible. The defect located in the field near the front face of a silicon wafer may block the function of electronic parts, or may produce destruction of parts. The defect density of FZ wafer is a low usually more substantially than the defect density seen about CZ wafer. however, oxygen doping concentration -- at least  $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  it is -- in the case of FZ wafer which doped oxygen, defect density reaches at the value of the order of the defect density in CZ wafer Doping by the oxygen of a single crystal which cannot avoid in the case of a Czochralski crystal, and has that it is desirable when it is an FZ crystal surely produces high defect density in this way.

[0004] Since it is especially known that the defect density in a semiconductor wafer can decrease with heat treatment called annealing By tying up and considering between the quality predicted to be the defect density of electronic parts It is shown that the single crystal which has low defect density can be developed (M. it Sano(es)). M. Hourai, S.Sumita, and T.Shigematsu, Proc.Satellite Symp. ESSDERC The volume Grenoble/France and on B.O.Kolbesen, the 3rd page, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1993). There are temperature, annealing time, atmosphere, the degree of temperature change, etc. in the indispensable parameter under annealing. The reduction in defect density becomes so more remarkable that annealing time is so long that temperature is usually high. This has the fault that the manufacturing cost of a silicon wafer surely increases, when annealing is carried out at an elevated temperature for a long time.

[0005] When the size of a defect decreased defect density with annealing, while indicating achieving

a role rate partially, research that the speed which cools a single crystal during the manufacture influenced the size distribution of a defect was released recently (36 D. Graef, U.Lambert, M.Brohl, A.Ehlert, R.Wahlich and P.Wagner, Materials Science and Engineering B 50 (1996)). However, it is not shown at all how it can use whether this knowledge can use for this research in favor of manufacture of a silicon wafer again.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the oxygen doping concentration to which the purpose of this invention has low defect density especially in the field near the front face -- at least  $4 \times 10^{17}$  /cm<sup>3</sup> it is -- it is offering the manufacture method which can obtain a silicon wafer and by which the silicon wafer's was optimized

[0007]

[Means for Solving the Problem] the manufacture method of a silicon wafer of having (1) low defect density according [ the above-mentioned purpose ], to this invention -- it is -- a oxygen doping concentration -- at least  $4 \times 10^{17}$  /cm<sup>3</sup> it is -- although a silicon single crystal is manufactured by solidifying and cooling the quality of a melt -- that time -- the holding time of the single crystal under cooling by the 850 degrees C - 1100 degrees C temperature requirement -- less than 80 minutes -- it is --;

b) the manufacture method characterized by processing a single crystal, forming a silicon wafer and carrying out annealing of; and the c silicon wafer in at least 1 annealing hour at the temperature of at least 1000 degrees C, or the manufacture method of the silicon wafer which has (2) low defect density -- it is -- a oxygen doping concentration -- at least  $4 \times 10^{17}$  /cm<sup>3</sup> it is -- nitrogen doping concentration -- at least  $1 \times 10^{14}$  /cm<sup>3</sup> it is -- a silicon single crystal -- preparing --;

b) It is attained more by the manufacture method characterized by processing the aforementioned single crystal, forming a silicon wafer, and carrying out annealing of; and the c aforementioned silicon wafer at the temperature of at least 1000 degrees C for at least 1 hour.

[0008]

[Embodiments of the Invention] this invention person etc. found out having the effect which carries out a remarkable increase as compared with the defect density as which the process a of the above-mentioned manufacture method is regarded as the comparison crystal which made the defect density of a single crystal cool more slowly in a regular temperature requirement. Therefore, it is thought that the semiconductor wafer manufactured from the single crystal with many this kind of defects is unsuitable as base material for manufacture of electronic parts. However, the increase in defect density is connected with the shift to a small defect (defect in which the space range is small) of a defective size distribution which is remarkably efficient. This is very effective and the defect density seen after annealing is smaller than the defect density of the comparison wafer which carried out equivalent processing manufactured from the above-mentioned comparison crystal. Supposing a small defect is removed preferentially during annealing, explanation will attach this result. On the other hand, a big defect is not removed during annealing. These remain and these numbers have decisive influence on the detectable defect density in the silicon wafer which carried out annealing. For the purpose which obtains a low defective silicon wafer, the above-mentioned thing means decreasing as the rate of a small defect [ in / a defective size distribution / in the importance of the defect density in a single crystal ] increases. Becoming [ whether according to the process a of the manufacture method, the rate of a small defect is made certainly, and ] large, the rate of a large defect becomes [ whether it can do and ] small. Since a small defect is substantially removed in the process c of the manufacture method, the silicon wafer which carried out annealing has only low defect density.

[0009] Furthermore, this invention person etc. found out that doping of the single crystal by nitrogen also affected a defective size distribution. it dopes with nitrogen -- having -- nitrogen doping concentration -- at least  $1 \times 10^{14}$  /cm<sup>3</sup> it is -- about a single crystal, a defective size distribution is similarly shifted in favor of a small defect to the defective size distribution of the comparison crystal which was not doped with nitrogen The defect density after the silicon wafer manufactured from the single crystal which doped nitrogen following and processing similarly according to the process c of the manufacture method is small.

[0010] Doping of the single crystal by nitrogen takes place during manufacture of the single crystal

by the process a of the manufacture method. however -- fundamental -- oxygen doping concentration -- at least  $4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  it is -- nitrogen doping concentration -- at least  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$  it is -- the silicon single crystal which doped nitrogen is prepared and it comes out enough by processing further according to the processes b and c of the manufacture method therefore, the quick cooling of the single crystal in 850 degrees C - 1100 degrees C of temperature requirements of the convention which needs doping of the single crystal by nitrogen at the process a of the manufacture method -- instead, it can carry out

[0011] That it is also required to think in connection with doping of the single crystal by oxygen made clear the effect of doping of the single crystal by the nitrogen in the point of a defective size distribution as a result of the examination. About the same nitrogen doping, the rate of a small defect increases as oxygen doping decreases.

[0012] In order to enforce the manufacture method, a single crystal is manufactured by using a CZ process or an FZ method. the basic principle of these two manufacture methods -- for example, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry and the Ath -- it is indicated by 23 volumes and 727th page - the 731st page (1993) When using an FZ method, it is desirable to perform oxygen doping on US-No. 5,089,082 specifications like a publication. Quenching of the single crystal by the process a of the manufacture method is not indispensable when using an FZ method. This cools a float zone single crystal quickly with the property of the very thing of a process, and it is because under for 80 minutes remains in the temperature of the range of 850 degrees C - 1100 degrees C. When using a CZ process, it is desirable to cool a single crystal to the aforementioned temperature requirement at necessary speed certainly using forced cooling. The equipment used for forced cooling of a single crystal is DE-195. 03 357 It is indicated by A No. 1 specification.

[0013] Doping of the silicon single crystal by nitrogen takes place during manufacture of a single crystal by usually growing up a single crystal in the nitrogen content environment where the role rate as a source of a dopant is achieved.

[0014] Based on the conventional technology, it performs processing a single crystal and forming a silicon wafer similarly. Annular or a wire saw is usually used for slicing a silicon wafer from a single crystal. You have to produce a silicon wafer, in order to measure defect density, and in order to measure a defective size distribution. The various production methods are learned. Since the property determination of a defect is dependent on the production method used substantially, it cannot give the absolute index of defective size. Evaluation of defective size and a defective size distribution can be mutually compared, only when based on the same production method.

[0015] According to one method (COP examination), a silicon wafer is processed with SC1 so-called solution it is made visible [ solution ] by making a defect into a "crystal origin particle" (COP). Next, a defect is investigated using a commercial surface-analysis device.

[0016] The quantitative conclusion about existence of a defect is possible also by the so-called GOI examination (GOI means a "gate oxide integrity"). In this case, the electric breakdown voltage of the oxide layer applied on the surface of the silicon wafer is examined. By this method, the property decision of a defect is made by specifying GOI defect density. It was already shown that the examination result of GOI and the result of a COP examination correlate well mutually (M. Brohl, D.Graef, P.Wagner, U.Lambert, H.A.Gerber, H.Piontek, ECS Fall Meeting 1994, the 619th page, The Electro-chemical Society, Pennington, NJ (1994)).

[0017] The process by Process c comes to contain heat-treating preferably at least 1000 degrees C of silicon wafers in the temperature of 1100 degrees C - 1200 degrees C, and at least 1 annealing hour (annealing). Even if it carries out annealing of the silicon wafer separately, you may carry out annealing of it into a group. The atmosphere used is gas chosen from the group which consists of a noble gas, oxygen, nitrogen, oxygen / nitrogen mixture, and hydrogen preferably. Hydrogen or an argon is desirable.

[0018]

[Example] Hereafter, an example explains this invention.

Example 1

Various single crystals with a diameter of 200mm were manufactured by the CZ process, were processed, and the silicon wafer of categories CZ1-CZ3 was formed. Setting to all single crystals, an oxygen density is  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ . It was a top. Cooling the grown-up single crystal positively in the

case of the silicon wafer of a category CZ 1, the holding time in the temperature of the range of 850 degrees C - 1100 degrees C of the cooled crystal was less than 80 minutes. In the case of the comparison wafer of categories CZ2 and CZ3, forced cooling under pull-up of a single crystal was omitted, and the holding time of the aforementioned temperature interval was over for 80 minutes in it. All the silicon wafers of three categories were GOI-inspected and COP examined for the property determination of a defect. When COP was evaluated using the surface-analysis device, the larger defect than 0.12 micrometers was detectable. Next, annealing of the silicon wafers of all three categories was carried out in argon atmosphere in temperature [ of 1200 degrees C ], and annealing time 2 hours, and the defect was inspected like the above. The result of GOI inspection is shown in drawing 1, and the result of a COP examination is shown in drawing 2. Before heat treatment of these silicon wafers, GOI defect density increased in order of CZ3-CZ1. This inclination became reverse after annealing and GOI defect density increased in order of CZ1-CZ3. Although the defect density of all silicon wafers decreased with annealing and it excelled, the reduction in defect density was the most remarkable about the silicon wafer of a category CZ 1. Drawing 3 shows the defective size distribution about the silicon wafer before annealing. the defective size about the silicon wafer of categories CZ2 and CZ3 is almost distributed over homogeneity over measuring range -- although kicked, the rate of a small defect is remarkably [ about the silicon wafer of a category CZ 1 ] large, and the rate of a large defect is remarkably small

#### [0019] Example 2

Two different single crystals with a diameter of 200mm were manufactured by the CZ process, were processed, and the silicon wafer was formed. one of two single crystals -- nitrogen -- doping -- the nitrogen concentration --  $3 \times 10^{14} / \text{cm}^3$  it was . both single crystals -- an oxygen density --  $9 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  it was . When the defective size distribution about a silicon wafer analyzed (the result is shown in drawing 4), it turns out that the defective size distribution shifted to the way of a smaller defect by nitrogen doping.

#### [0020] Example 3

Three single crystals with a diameter of 125mm were manufactured by the FZ method, were processed, and the silicon wafer of categories FZ1-FZ3 was formed. All the silicon wafers were doped by oxygen. under the present circumstances, an oxygen density --  $4.5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  it was . :category which chose nitrogen doping as follows Dopant concentration FZ1  $2.5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$  FZ2  $1.0 \times 10^{15} / \text{cm}^3$  FZ3  $3.0 \times 10^{15} / \text{cm}^3$  -- the COP examination of the silicon wafer of all categories was carried out first The defective size distribution measured to drawing 5 is shown. The rate of a large defect decreases greatly while increasing the grade of doping. Since measurement was completed only to the limit of detection of a surface-analysis device, the display of the size distribution in the small defective range is imperfect. Annealing of the silicon wafer of a category FZ1 was carried out at 1200 degrees C among oxygen / nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours. Drawing 6 is as a result of GOI inspection carried out about the silicon wafer before and behind heat treatment. From drawing 6, removal of the small defect under heat treatment shows being improved with remarkable GOI defect density.

[0021] Hereafter, the desirable operation gestalten of this invention are enumerated.

- (1) the manufacture method of the silicon wafer which has low defect density -- it is -- a oxygen doping concentration -- at least  $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  it is -- although a silicon single crystal is manufactured by solidifying and cooling the quality of a melt -- that time -- the holding time of the single crystal under cooling by the 850 degrees C - 1100 degrees C temperature requirement -- less than 80 minutes -- it is --;
- b) The manufacture method characterized by processing a single crystal, forming a silicon wafer and carrying out annealing of; and the c silicon wafer at the temperature of at least 1000 degrees C for at least 1 hour.
- (2) the aforementioned single crystal dopes with nitrogen in Process a -- having -- nitrogen doping concentration -- at least  $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$  it is -- the manufacture method of the aforementioned (1) publication
- (3) A method the above (1) which carries out forced cooling when cooling the aforementioned single crystal in Process a, or given in (2).
- (4) the manufacture method of the silicon wafer which has low defect density -- it is -- a oxygen

doping concentration -- at least  $4 \times 10^{17}$  /cm<sup>3</sup> it is -- nitrogen doping concentration -- at least  $1 \times 10^{14}$  /cm<sup>3</sup> it is -- a silicon single crystal -- preparing --;

b) The manufacture method characterized by processing the aforementioned single crystal, forming a silicon wafer, and carrying out annealing of; and the c aforementioned silicon wafer at the temperature of at least 1000 degrees C for at least 1 hour.

[0022]

[Effect of the Invention] the oxygen doping concentration which has low defect density especially in the field near the front face according to the manufacture method of this invention so that clearly from the above explanation -- at least  $4 \times 10^{17}$  /cm<sup>3</sup> it is -- a silicon wafer can be obtained

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is as a result of GOI inspection.

[Drawing 2] It is as a result of a COP examination.

[Drawing 3] It is a defective size distribution about the silicon wafer before annealing.

[Drawing 4] It is the analysis result of the defective size distribution about a silicon wafer.

[Drawing 5] It is as a result of [ of a defective size distribution ] measurement.

[Drawing 6] It is as a result of GOI inspection carried out about the silicon wafer before and behind heat treatment.

---

[Translation done.]

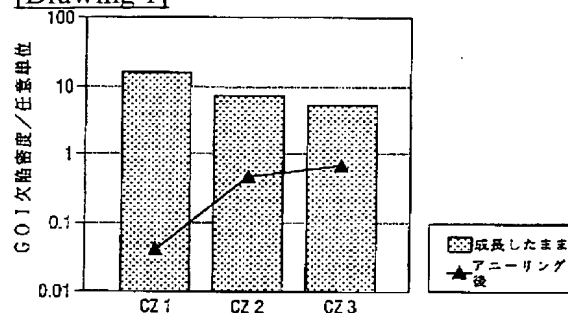
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

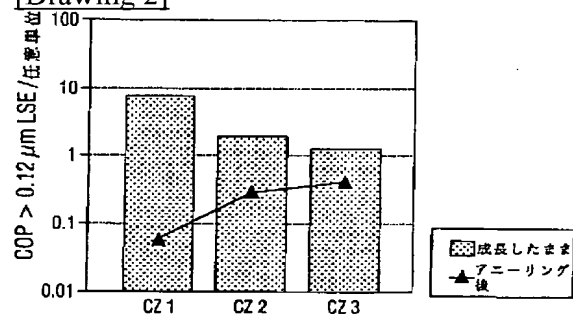
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

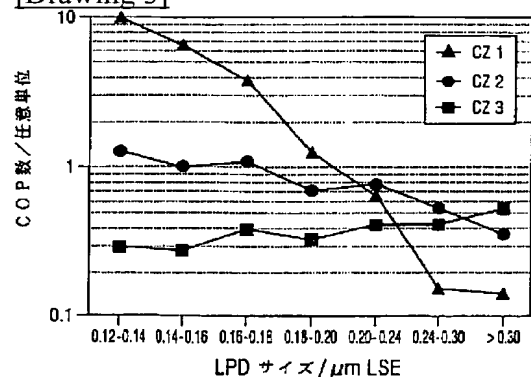
[Drawing 1]



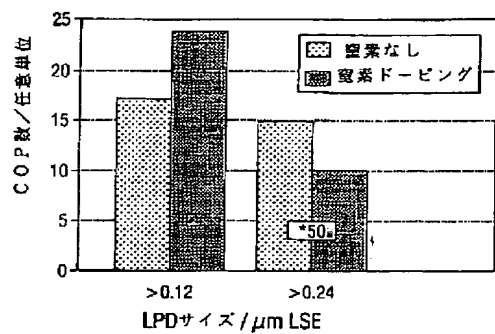
[Drawing 2]



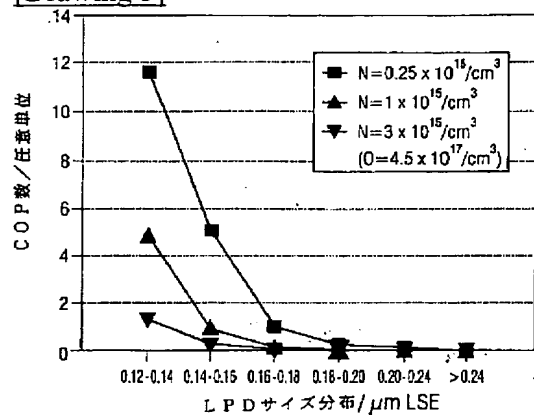
[Drawing 3]



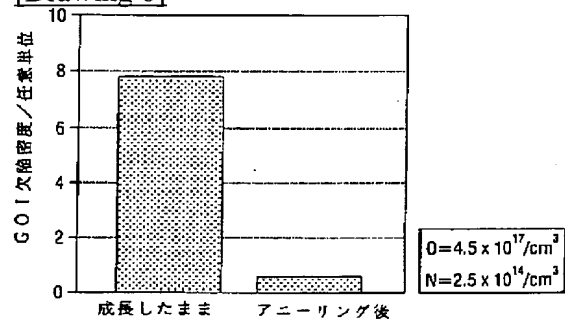
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-98047

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/322

H 0 1 L 21/322

X

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-201762

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月28日

(31) 優先権主張番号 196-37-182-1

(32) 優先日 1996年9月12日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 595075034

ワッカー・ジルトロニク・ゲゼルシャフト・  
フュア・ハルプライターマテリアリエン・  
アクチェンゲゼルシャフト  
Wacker Siltronic Gesellschaft fuer Halbleitermaterialien AG

ドイツ連邦共和国 ブルクハルゼン、ヨハ  
ネスーヘスーシュトラッセ 24

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低欠陥密度を有するシリコン半導体ウエハの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特に表面近傍の領域において低欠陥密度を有する酸素ドーピング濃度が少なくとも  $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  であるシリコンウエハを得ることができる、シリコンウエハの最適化された製造方法を提供する。

【解決手段】 低欠陥密度を有するシリコンウエハの製造方法であって、a) 酸素ドーピング濃度が少なくとも  $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  であるシリコン単結晶を融解物質を凝固し冷却することにより製造するが、その際、 $850^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  の温度範囲での冷却中の単結晶の保持時間が80分未満であり；b) 単結晶を加工してシリコンウエハを形成し；そしてc) シリコンウエハを少なくとも  $1000^\circ\text{C}$  の温度で少なくとも1時間アニーリングすること、を特徴とする製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低欠陥密度を有するシリコンウエハの製造方法であって、

a) 酸素ドーピング濃度が少なくとも $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であるシリコン単結晶を融解物質を凝固し冷却することにより製造するが、その際、 $850^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲での冷却中の単結晶の保持時間が80分未満であり；

b) 単結晶を加工してシリコンウエハを形成し；そして

c) シリコンウエハを少なくとも $1000^\circ\text{C}$ の温度で少なくとも1時間アニーリングすること、を特徴とする製造方法。

【請求項2】 低欠陥密度を有するシリコンウエハの製造方法であって、

a) 酸素ドーピング濃度が少なくとも $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、窒素ドーピング濃度が少なくとも $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ であるシリコン単結晶を調製し；

b) 前記単結晶を加工してシリコンウエハを形成し；そして

c) 前記シリコンウエハを、少なくとも $1000^\circ\text{C}$ の温度で少なくとも1時間アニーリングすること、を特徴とする製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、いわゆる「as-grown」欠陥が低密度であるシリコン半導体ウエハの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコンウエハを、単結晶から切断し、さらに加工して電子部品製造用基礎材料を形成することが知られている。単結晶は、通常チョコラルスキー法（CZ法）又はフロートゾーン法（FZ法）を用いて製造されている。これらの方法では、融解物質、一般的にドーピングしたシリコンを凝固させて単結晶を形成しそれを冷却する。CZ法では、石英ガラスのつぼに融解物を満たし、その融解物から単結晶を引上げる。このような場合、るつぼ材料に由来する酸素が融解物に溶解し、単結晶にある程度含有される。FZ法は、るつぼを使用しない引上げ法であり、フロートゾーン単結晶（FZ結晶）中の酸素濃度は、るつぼから引上げた単結晶（CZ単結晶）よりも実質的に低い。しかしながら、製造中にFZ結晶に酸素がドーピングする可能性があり、それらの酸素濃度はCZ結晶における酸素ドーピングに匹敵する値に到達する。この種のFZ法の改良は、例えば、US-5,089,082号明細書に記載されている。FZ結晶の酸素によるドーピングは、特に、単結晶の結晶格子を機械的にもっと強靱するためと、いわゆる「真ゲッター」として金属不純物を集める酸素析出物を使用するために実施する。

【0003】CZ結晶もFZ結晶も、完全結晶格子を有

していない。格子は、「as-grown」欠陥と称される規則的障害を含んでいる。用語「欠陥」は、以下、もっぱら成長したままの欠陥を意味するのに使用する。電子部品を製造するには、特に表面近傍の領域の欠陥密度ができるだけ小さいことが最も重要である。シリコンウエハの表面付近の領域に位置する欠陥は、電子部品の機能を妨害するか、部品の破壊を生じることさえある。FZウエハの欠陥密度は、CZウエハについて見られる欠陥密度よりも通常実質的に低い。しかしながら、酸素ドーピング濃度が少なくとも $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ である、酸素をドーピングしたFZウエハの場合には、欠陥密度は、CZウエハにおける欠陥密度のオーダーの値に達する。CZ結晶の場合に避けることができず且つFZ結晶の場合に望ましいことがある、単結晶の酸素によるドーピングは、このように必ず高欠陥密度を生じる。

【0004】とりわけ、半導体ウエハにおける欠陥密度はアニーリングと称される熱処理により減少できることが知られているので、電子部品の欠陥密度と予測される品質との間を結びつけて考えることにより、低欠陥密度を有する単結晶が開発できることを示している（M. Sano, M. Hourai, S. Sumita及びT. Shigematsu, Proc. Satellite Symp., ESSDERC Grenoble/France, B. O. Kolbesen編、第3頁、The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1993)）。アニーリング中の必須のパラメータには、温度、アニーリング時間、雰囲気及び温度変化度などがある。欠陥密度の減少は、通常温度が高いほど及びアニーリング時間が長いほどより顕著になる。これには、高温で長時間アニーリングすると、必ずシリコンウエハの製造コストが増加するという欠点がある。

【0005】欠陥の大きさがアニーリングにより欠陥密度を減少させるときに部分的に役割りを果たすことを開示するとともに、単結晶をその製造中に冷却する速度が欠陥のサイズ分布に影響するという研究が最近公表された（D. Graef, U. Lambert, M. Brohl, A. Ehlert, R. Wahlich及びP. Wagner, Materials Science and Engineering B36, 50 (1996)）。しかしながら、この研究には、この知見がシリコンウエハの製造に有利に用いることができるかどうか、またどのように用いることができるかについてはなら示されていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特に表面近傍の領域において低欠陥密度を有する酸素ドーピング濃度が少なくとも $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であるシリコンウエハを得ることができる、シリコンウエハの最適化された製造方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、本発明による、

(1) 低欠陥密度を有するシリコンウエハの製造方法であって、

a) 酸素ドーピング濃度が少なくとも $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であるシリコン単結晶を融解物質を凝固し冷却することにより製造するが、その際、 $850^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲での冷却中の単結晶の保持時間が80分未満であり；

b) 単結晶を加工してシリコンウエハを形成し；そして

c) シリコンウエハを少なくとも $1000^\circ\text{C}$ の温度で少なくとも1時間のアニーリング時間でアニーリングすること、を特徴とする製造方法、または、

(2) 低欠陥密度を有するシリコンウエハの製造方法であって、

a) 酸素ドーピング濃度が少なくとも $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、窒素ドーピング濃度が少なくとも $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ であるシリコン単結晶を調製し；

b) 前記単結晶を加工してシリコンウエハを形成し；そして

c) 前記シリコンウエハを、少なくとも $1000^\circ\text{C}$ の温度で少なくとも1時間アニーリングすること、を特徴とする製造方法、により達成される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明者等は、上記製造方法の工程a)が、単結晶の欠陥密度を、規定の温度範囲においてももっとゆっくりと冷却させた比較結晶で見られる欠陥密度と比較してかなり増加させる効果を有することを見出した。したがって、この種の欠陥の多い単結晶から製造した半導体ウエハは、電子部品の製造用基礎材料としては不適當であると思われる。しかしながら、欠陥密度の増加は、工程c)による半導体ウエハのアニーリングによる欠陥の減少が著しく効率的であるような欠陥サイズ分布の小さい欠陥（空間範囲が小さい欠陥）へのシフトと関連している。これは、非常に効果的であって、アニーリング後に見られる欠陥密度は、上記比較結晶から製造した同等の処理をした比較ウエハの欠陥密度よりも小さい。この結果は、もし小欠陥がアニーリング中に優先的に除去されるとするならば説明がつく。これに対して、大きな欠陥は、アニーリング中に除去されない。これらは残存し、これらの数は、アニーリングしたシリコンウエハにおける検出可能欠陥密度に決定的な影響を及ぼす。低欠陥シリコンウエハを得る目的では、上記のことは、単結晶における欠陥密度の重要性が欠陥サイズ分布における小欠陥の割合が増加するにつれて減少することを意味する。製造方法の工程a)により、確実に小欠陥の割合はできるかぎり大きくなり、大欠陥の割合はできるかぎり小さくなる。小欠陥は、製造方法の工程c)中に実質的に除去されるので、アニーリングしたシリコ

ンウエハは低い欠陥密度しか有していない。

【0009】さらに、本発明者等は、窒素による単結晶のドーピングも、欠陥サイズ分布に影響を及ぼすことを見出した。窒素によりドーピングされ、窒素ドーピング濃度が少なくとも $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ である単結晶については、欠陥サイズ分布は、窒素によりドーピングされなかった比較結晶の欠陥サイズ分布に対して同様に小欠陥に有利にシフトする。窒素をドーピングした単結晶から製造したシリコンウエハは、したがって同様に、製造方法の工程c)にしたがって処理した後の欠陥密度は小さい。

【0010】窒素による単結晶のドーピングは、製造方法の工程a)による単結晶の製造中に起こる。しかしながら、基本的には、酸素ドーピング濃度が少なくとも $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、窒素ドーピング濃度が少なくとも $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ である窒素をドーピングしたシリコン単結晶を調製し、製造方法の工程b)及びc)によりさらに処理することで十分である。したがって、窒素による単結晶のドーピングは、製造方法の工程a)で必要とする規定の温度範囲 $850^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ における単結晶の急速冷却の代わりに行うことができる。

【0011】試験の結果、欠陥サイズ分布の点における窒素による単結晶のドーピングの効果は、酸素による単結晶のドーピングとの関連で考えることも必要なことが判明した。同じ窒素ドーピングについて、小欠陥の割合は、酸素ドーピングが減少するにつれて増加する。

【0012】製造方法を実施するために、単結晶を、CZ法又はFZ法を用いることにより製造する。これら2つの製造方法の基本原理は、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第A23巻、第727頁～第731頁（1993）に記載されている。FZ法を用いるとき、酸素ドーピングを、US-5, 089, 082号明細書に記載のように行うのが好ましい。製造方法の工程a)による単結晶の急冷は、FZ法を用いるときには必須ではない。これは、フロートゾーン単結晶は、プロセスの自体の性質により急速に冷却し、 $850^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲の温度にとどまるのは80分間未満であることによる。CZ法を用いるときには、強制冷却を用いて、確実に単結晶を所要速度で前記温度範囲に冷却するのが好ましい。単結晶の強制冷却に用いられる装置は、例えば、DE-195 03 357 A1号明細書に記載されている。

【0013】窒素によるシリコン単結晶のドーピングは、通常単結晶をドーパント源としての役割りを果たす窒素含有環境中で成長させることにより、単結晶の製造中に起こる。

【0014】単結晶を加工してシリコンウエハを形成するのも、同様に従来技術に基づき行う。単結晶からシリコンウエハをスライスするのに、通常環状又はワイヤソ

ーを使用する。欠陥密度を測定するため、及び欠陥サイズ分布を測定するためにも、シリコンウエハを作製しなければならない。種々の作製方法が知られている。欠陥の特性決定は、実質的に使用される作製方法に依存するので、欠陥サイズの絶対的な指標を与えることはできない。欠陥サイズと欠陥サイズ分布の評価は、同じ作製方法を基準としたときのみ互いに比較できる。

【0015】一つの方法(COP試験)によれば、シリコンウエハを、欠陥を「結晶由来粒子」(COP)として目に見えるようにする、いわゆるSC1溶液で処理する。次に、欠陥を、市販の表面検査機器を用いて調査する。

【0016】欠陥の存在に関する定量的な結論は、いわゆるGOI試験(GOIは、「ゲート酸化物インテグリティ」を意味する)によっても可能である。この場合、シリコンウエハの表面に適用した酸化物層の電気破壊電圧を試験する。この方法では、欠陥の特性決定は、GOI欠陥密度を特定することにより行う。GOIの検討結果とCOP試験の結果が、互いによく相関することがすでに示された(M. Bröhl, D. Graef, P. Wagner, U. Lambert, H. A. Gerber, H. Piontek, ECS Fall Meeting 1994, 第619頁, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1994))。

【0017】工程c)によるプロセスは、シリコンウエハを、少なくとも1000℃、好ましくは1100℃～1200℃の温度、少なくとも1時間のアニーリング時間で熱処理(アニーリング)することを含んでなる。シリコンウエハは、個々にアニーリングしても、グループでアニーリングしてもよい。使用される雰囲気は、好ましくは貴ガス、酸素、窒素、酸素/窒素混合物及び水素からなる群から選択されるガスである。水素又はアルゴンが、好ましい。

【0018】

【実施例】以下、本発明を、実施例により説明する。

実施例1)

直径200mmの種々の単結晶を、CZ法により製造し、加工して、カテゴリCZ1～CZ3のシリコンウエハを形成した。全ての単結晶において、酸素濃度は、 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  よりも上であった。カテゴリCZ1のシリコンウエハの場合には、成長している単結晶を積極的に冷却し、冷却している結晶の850℃～1100℃の範囲の温度における保持時間は、80分未満であった。カテゴリCZ2及びCZ3の比較ウエハの場合には、単結晶の引上げ中の強制冷却を省略し、前記温度インターバルの保持時間は80分間を超えていた。欠陥の特性決定のために、3つのカテゴリの全てのシリコンウエハを、GOI検査及びCOP試験した。表面検査機器を使用してCOPを評価したところ、0.12μm

より大きい欠陥を検出できた。次に、3つのカテゴリ全てのシリコンウエハを、温度1200℃、アニーリング時間2時間でアルゴン雰囲気中でアニーリングし、上記と同様にして、欠陥を検査した。GOI検査の結果を図1に示し、COP試験の結果を図2に示す。これらのシリコンウエハの熱処理前に、GOI欠陥密度は、CZ3～CZ1の順序に増加した。アニーリング後、この傾向は逆となり、GOI欠陥密度はCZ1～CZ3の順序に増加した。全てのシリコンウエハの欠陥密度は、アニーリングにより減少したけれども、欠陥密度の減少は、カテゴリCZ1のシリコンウエハについて最も顕著であった。図3は、アニーリング前のシリコンウエハについての欠陥サイズ分布を示す。カテゴリCZ2及びCZ3のシリコンウエハについての欠陥サイズは、測定範囲にわたってほとんど均一に分布しているけれども、小欠陥の割合はカテゴリCZ1のシリコンウエハについては著しく大きく、大欠陥の割合は著しく小さい。

【0019】実施例2)

直径200mmの2つの異なる単結晶を、CZ法により製造し、加工して、シリコンウエハを形成した。2つの単結晶のうちの一つだけを窒素によりドーピングし、その窒素濃度は $3 \times 10^{14} / \text{cm}^3$  であった。両方の単結晶とも、酸素濃度は、 $9 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  であった。シリコンウエハについての欠陥サイズ分布の解析したところ(その結果を、図4に示す)、窒素ドーピングにより欠陥サイズ分布がより小さい欠陥のほうにシフトしたことが分かった。

【0020】実施例3)

直径125mmの3つの単結晶を、FZ法により製造し、加工して、カテゴリFZ1～FZ3のシリコンウエハを形成した。全てのシリコンウエハを酸素によりドーピングした。この際、酸素濃度は、 $4.5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  であった。窒素ドーピングは、以下のように選択した：

カテゴリ	ドーパント濃度
FZ1	$2.5 \times 10^{14} / \text{cm}^3$
FZ2	$1.0 \times 10^{15} / \text{cm}^3$
FZ3	$3.0 \times 10^{15} / \text{cm}^3$

全てのカテゴリのシリコンウエハを、まずCOP試験した。図5に、測定した欠陥サイズ分布を示す。大欠陥の割合は、ドーピングの程度を増加するとともに、大きく減少する。測定が表面検査機器の検出限界までしかできなかったため、小欠陥範囲におけるサイズ分布の表示は不完全である。カテゴリFZ1のシリコンウエハを、酸素/窒素雰囲気中1200℃で3時間アニーリングした。図6は、熱処理前後のシリコンウエハについて実施したGOI検査の結果である。図6から、熱処理中の小欠陥の除去によりGOI欠陥密度がかなりの改善されているのが分かる。

【0021】以下、本発明の好ましい実施形態を列挙す



る。

(1) 低欠陥密度を有するシリコンウエハの製造方法であって、

a) 酸素ドーピング濃度が少なくとも $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であるシリコン単結晶を融解物質を凝固し冷却することにより製造するが、その際、 $850^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲での冷却中の単結晶の保持時間が80分未満であり；

b) 単結晶を加工してシリコンウエハを形成し；そして  
c) シリコンウエハを少なくとも $1000^\circ\text{C}$ の温度で少なくとも1時間アニーリングすること、を特徴とする製造方法。

(2) 前記単結晶が、工程a)中に窒素によりドーピングされ、窒素ドーピング濃度が少なくとも $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ である、前記(1)記載の製造方法。

(3) 前記単結晶を工程a)中に冷却するときに強制冷却する、前記(1)又は(2)に記載の方法。

(4) 低欠陥密度を有するシリコンウエハの製造方法であって、

a) 酸素ドーピング濃度が少なくとも $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、窒素ドーピング濃度が少なくとも $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ であるシリコン単結晶を調製し；

b) 前記単結晶を加工してシリコンウエハを形成し；そして

c) 前記シリコンウエハを、少なくとも $1000^\circ\text{C}$ の温度で少なくとも1時間アニーリングすること、を特徴とする製造方法。

【0022】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の製造方法によれば、特に表面近傍の領域において低欠陥密度を有する酸素ドーピング濃度が少なくとも $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であるシリコンウエハを得ることができ

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】GOI検査の結果である。

【図2】COP試験の結果である。

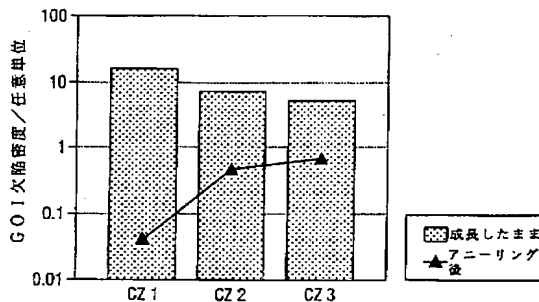
【図3】アニーリング前のシリコンウエハについての欠陥サイズ分布である。

【図4】シリコンウエハについての欠陥サイズ分布の解析結果である。

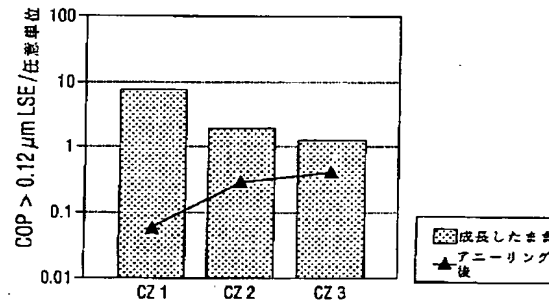
【図5】欠陥サイズ分布の測定結果である。

【図6】熱処理前後のシリコンウエハについて実施したGOI検査の結果である。

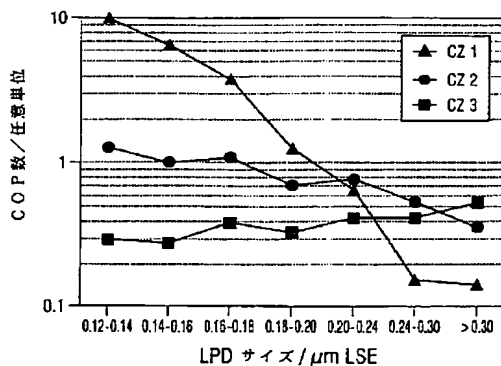
【図1】



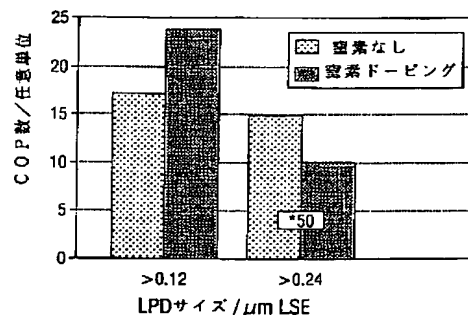
【図2】



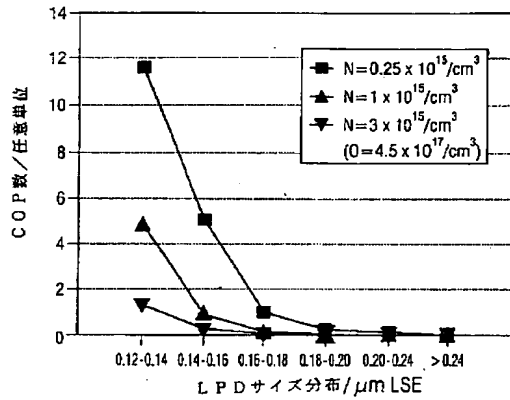
【図3】



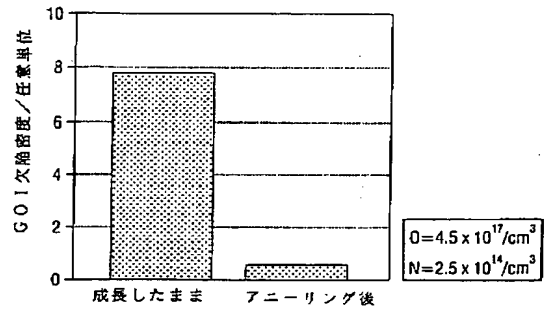
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 ディエター・グラエフ  
ドイツ連邦共和国 ブルクハオゼン, ピラ  
ハーシュトラッセ 109
- (72)発明者 ヴィルフリート・フォン・アモン  
ドイツ連邦共和国 ブルクハオゼン, ヘル  
ツォクバトシュトラッセ 3

- (72)発明者 ラインホルト・ヴァリッヒ  
ドイツ連邦共和国 ティットモニング, ブ  
ルメンシュトラッセ 10
- (72)発明者 ペーター・クロテンターラー  
ドイツ連邦共和国 ブルクハオゼン, クラ  
ウゼンシュトラッセ 33
- (72)発明者 ウルリッヒ・ラムベルト  
ドイツ連邦共和国 エメルティンゲ, ヘッ  
ケンヴェーク 22